

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-020692

(43)Date of publication of application : 28.01.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 10/40

(21)Application number : 03-062810

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1991

(72)Inventor : TONOMURA TADASHI

SATO YOSHIKO

KANBARA TERUHISA

UEMACHI YASUSHI

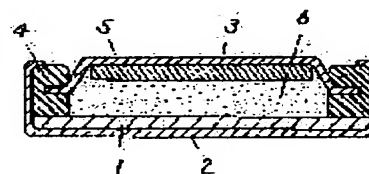
TAKEYAMA KENICHI

## (54) SOLID ELECTRODE COMPOSITE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To charge and discharge a large current by using a positive electrode obtained by composing a disulfide compound with polypyrrole, and a solid electrolyte containing a copolymer of polyacrylonitrile with methyl acrylate.

**CONSTITUTION:** An electrode disc 1 is formed from a solid electrode composite containing an organic compound which cleaves S-S bond by electrolytic reduction to generate S-Li ion bond, and regenerates the S-S bond by electrolytic oxidation; polypyrrole; a copolymer of acrylonitrile with methyl acrylate or methyl methacrylate; a lithium salt; and propylene carbonate or/and ethylene carbonate. This is arranged in a case 2 in contact therewith to form a positive electrode module. After injecting a solid electrolyte 6 thereto, a metal lithium disc 3 is adhered to a sealing plate 5 to form a negative electrode module, and the opening part of the case 2 is sealed by this through a propylene sealing ring 4 to form a battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2940198

[Date of registration]

18.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-20692

(43)公開日 平成6年(1994)1月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/60

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-62810

(22)出願日 平成3年(1991)3月27日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 外郎 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 佐藤 佳子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝寿

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

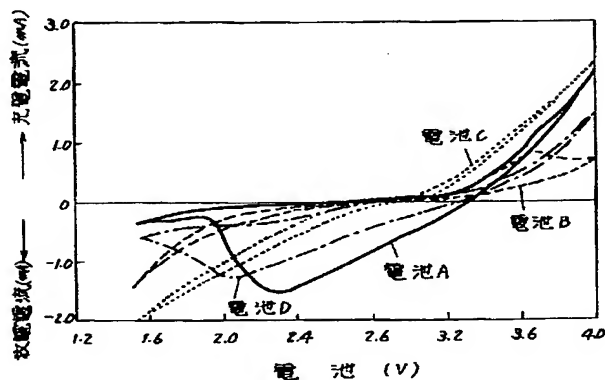
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固形電極組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 固体あるいは固形状のリチウムイオン伝導性電解質を用いるリチウム二次電池等の電気化学素子に用いられる固形電極組成物に関する。

【構成】 固形電極組成物は、電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂し、硫黄-金属イオン(プロトンを含む)結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生するジスルフィド系化合物と、導電材と電極触媒の両方に作用するポリピロールと、リチウム塩を溶解したプロピレンカーボネートあるいはノおよびエチレンカーボネートよりなる有機溶媒をアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体を用いてゲル状にした固形電解質との複合体である。ポリピロールは、ジスルフィド系化合物の電極反応触媒として作用し、特に還元反応を促進する。さらに、導電材としても作用し組成物内に良好な電子電導経路を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解還元により硫黄—硫黄結合が開裂し、硫黄—リチウムイオン結合を生成し、電解酸化により硫黄—リチウムイオン結合が元の硫黄—硫黄結合を再生する有機化合物と、ポリピロールと、アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体と、リチウム塩と、プロピレンカーボネートあるいは／およびエチレンカーボネートを含むことを特徴とする固形電極組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、固体あるいは固形状のリチウムイオン伝導性電解質を用いるリチウム二次電池等の電気化学素子に用いられる電極組成物に関する。

【従来の技術】軽量で高エネルギー密度の電池や、大面積のエレクトロクロミック素子、微小電極を用いた生物化学センサー等の電気化学素子が期待できることから、導電性高分子電極が盛んに検討されている。ポリアセチレンは不安定で電極としては実用性に乏しいことから他の $\pi$ 電子共役系導電性高分子が検討され、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェンといった比較的安定な高分子が開発され、これらを正極に用いたリチウム二次電池が開発されるに及んでいる。これらの高分子電極は、電極反応に際してカチオンのみならず電解質中のアニオンを取り込み込むので、電池内にあって電解質はイオンの移動媒体として作用するだけでなく電池反応に関与するため、電池容量に見合う量の電解質を電池内に供給する必要がある。そして、その分電池のエネルギー密度が小さくなるという問題を有している。エネルギー密度は、20～50Wh/kg程度でニッケルカドミウム蓄電池、鉛蓄電池等の通常の二次電池に比べ2分の1程度と小さい。これに対し、高エネルギー密度が期待できる有機材料として、米国特許第4,833,048号にジスルフィド系化合物が提案されている。この化合物は、最も簡単には $R-S-S-R$ と表される（Rは脂肪族あるいは芳香族の有機基、Sは硫黄）。 $S-S$ 結合は電解還元により開裂し、電解浴中のカチオン（ $M^+$ ）とで $R-S^-\cdot M^+$ で表される塩を生成する。この塩は、電解酸化により元の $R-S-S-R$ に戻る。カチオン（ $M^+$ ）を供給、捕捉する金属Mとジスルフィド系化合物を組み合わせた金属—イオウ二次電池が前述の米国特許に提案されている。150Wh/Kg以上と、通常の二次電池に匹敵あるいはそれ以上のエネルギー密度が期待できる。

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、提案されているジスルフィド系化合物は、米国特許第4,833,048号の発明者らがJ. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 9, p. 2570～2575 (1989)で報告しているように、例えば $[(C_2H_5)_2NCSS-]_2$ の電解では、酸化と還元の間電位が1V以上離れており電極反応論の教えるところによれば電子移動過程は極めて遅い。従って、室温付近では実用に見合う大きな電流、例えば1mA/cm<sup>2</sup>以上の電流を取り

出すことが困難であり、60℃以上の高温での使用に限られるという問題があった。さらに、ジスルフィド化合物は有機溶媒に溶解するため有機溶媒に塩を溶解した有機電解質を用いることは困難で、ポリマー電解質等の固形あるいは固体状の電解質を用いる必要がある。また、ジスルフィド化合物は電子伝導性に乏しいことから導電剤と混合して用いる必要がある。通常は、カーボン等の導電材とポリマー固体電解質と混合して組成物として用いられている。しかしながら、組成物中において必ずしも良好な電子とイオンのネットワークが形成されず、分極が大きくなる欠点を有していた。本発明は、この様な問題を解決し、ジスルフィド系化合物の高エネルギー密度という特徴を損なわずかつ室温でも大電流での電解（充放電）が可能な可逆性に優れた電極を提供するものである。

【課題を解決するための手段】本発明の電極は、ジスルフィド系化合物と、導電材と電極触媒の両方に作用するポリピロールと、リチウム塩を溶解したプロピレンカーボネートあるいは／およびエチレンカーボネートよりなる有機溶媒をアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体を用いてゲル状にした固形電解質とを複合化した固形電極組成物である。

【作用】本発明の固形電極組成物中にあるのは、ポリピロールは、ジスルフィド系化合物の電極反応触媒として作用し、特に還元反応を促進する。さらに、導電材としても作用し組成物内に良好な電子伝導経路を形成する。アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体を用いてリチウム塩を溶解したプロピレンカーボネートあるいは／およびエチレンカーボネート溶液をゲル状にした固形電解質は、ポリピロール粉末を良好に分散し、ジスルフィド化合物の酸化還元反応に有利な電極反応界面を提供するとともに、ポリピロール粉末、ジスルフィド化合物粉末の結合材としても作用し、固形電極組成物に良好な機械強度と加工性を与える。

【実施例】本発明のジスルフィド化合物としては、米国特許第4,833,048号に述べられている一般式（R

（S）<sub>y</sub>）<sub>n</sub>で表されるジスルフィド化合物を用いることができる。Rは脂肪族基、芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。例えば、 $C_2H_5S(SH)_2$ で表される2,5-ジメチル-1,3,4-チアジゾール、 $C_3H_7S(SH)_2$ で表されるs-トリジン-2,4,6-トリオール等が用いられる。本発明のポリピロールは電解重合、化学重合のいずれの方法によっても得ることができる。平均粒子径が0.1～10ミクロン、電導度が10<sup>-1</sup> S/cm以上のものが好ましく用いられる。必要に応じて導電材を混合してもよい。この場合の導電材としては、炭素材料が好ましく用いられる。天然黒鉛、人造黒鉛、無定形炭素、繊維状、粉末状、石油ピッチ系、石炭コークス系のいずれも用い

ることができる。粒子あるいは繊維の大きさは、直径あるいは繊維径が0.01~10ミクロン、繊維長が数μmから数mmまでが好ましい。アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体は、通常の重合法でアクリロニトリルモノマーとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとを重合することで得られる。分子量が30,000~100,000のものが好ましく用いられる。アクリロニトリル(AN)とアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチル(MA)との共重合比(AN/MA)は50:1~2:1(モル比)程度が好ましい。リチウム塩としては、沃化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロスルホン酸リチウム、ホウフッ化リチウム等が用いられる。本発明の固形電解質組成物は次のようにして製造される。まず、プロピレンカーボネートあるいは/およびエチレンカーボネートよりなる溶媒にリチウム塩を加熱溶解してリチウム塩の溶液を得る。次にこの溶液にアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体の粉末を添加し、150℃~180℃で加熱して粉末を溶解し均一な透明な溶液を得る。この溶液をアクリロニトリルにより重量で2~3倍に希釈する。ジスルフィド化合物粉末とポリピロール粉末とを乳鉢で混合することで得た粉末と希釈溶液とを混合し、得られたスラリーをガラス板上に流延する。室温で乾燥後、60℃で1 Torrの減圧下で真空加熱乾燥することで固形電解質組成物が得られる。必要に応じ、スラリー中にLiI、Li<sub>3</sub>N-LiI-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LiI・H<sub>2</sub>O、Li-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のリチウムイオン伝導性粉末を添加してもよい。

#### 実施例1

トリフルオロスルホン酸リチウム3.58g、プロピレンカーボネート10.47g、エチレンカーボネート7.86gを混合し、120℃に加熱して均一溶液を得た。この溶液に、分子量6万のアクリロニトリルとアクリル酸メチルの共重合体(AN/MA=10/1、モル比)粉末3gを混合し、密封した100mlの三角フラスコ中で150℃に加熱し、共重合体粉末を完全に溶解し粘ちような透明の液体を得た。この液体にアクリロニトリルを30g添加し希釈溶液を得た。2、5-ジメルカプト-1、3、4-チアジアゾール(DMTD)粉末2.0gと平均粒径が3ミクロンのポリピロール粉末0.5gとを乳鉢で混合して得た混合粉末と希釈溶液10gとを混合して電極スラリーを得た。用いたポリピロール粉末は、0.1M(M=mol/dm<sup>3</sup>)のピロールおよび0.3MのLiClO<sub>4</sub>を溶解したアセトニトリル中で、白金板2枚を電極として用い、溶液を攪はんしながらこれら電極間に3.5Vの一定電圧を加え電解することで得た。このようにして得られた過塩素酸アニオンをドーブしたポリピロールの電導度を、粉末をペレットに加圧成形して測定したところ室温で約8S/cmであった。塩としてLiC

lO<sub>4</sub>を用いたが、LiBF<sub>4</sub>、Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>、Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>(Et=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)も用いることができる。電極スラリーを直径が90mmのガラスシャーレに流延し、40℃の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥しさらに60℃で5時間真空乾燥することで、厚さ約280μmの可撓性のあるシート状の固形電極組成物Aを得た。

#### 比較例1

ポリピロール粉末の代わりに平均粒径が2μmの人造黒鉛粉末を用いた他は実施例1と同様にして厚さ約250μmの固形電極組成物Bを得た。

#### 比較例2

DMTD粉末を除きポリピロール粉末の量を1.0gとした以外は実施例1と同様にして厚さ約150μmの固形電極組成物Cを得た。

#### 比較例3

アクリロニトリルとアクリル酸メチル共重合体に代えて分子量が55,000のポリアクリロニトリルを用いた以外は実施例1と同様にして厚さ約280ミクロンの固形電極組成物Dを得た。

#### 電極特性評価

実施例、および比較例1~3で得られた電極組成物を直径22mmの円板状に打ち抜いた。電極円板1を内径が22mmのステンレス鋼でできたケース2にケース底面と接触するよう配置し正極モジュールを構成した。一方、凹部に厚さ0.3mm、直径17mmの金属リチウム円板3を当接したケース2の開口部をポリプロピレン製の封口リング4とで密閉する封口板5に、150℃に加熱して流動性をもたせた希釈前の固形電解質6を流し込み負極モジュールを構成した。電極円板1に固形電解質6が当接するように正極モジュールの開口部を負極モジュールで塞ぐことで電極特性評価用の電池を組み立てた。こうして得られた試験電池の断面の構造を図1に示した。このようにして組み立てた電池について、1.5~4.0Vの間でサイクリックボルタモグラムを測定した。電圧の掃引速度は10mV/secとした。実施例1の電池Aおよび比較例1、2、3の電池B、C、Dのサイクリックボルタモグラムを図2に示す。また、各電池の組立後の回路電圧および内部抵抗、4.0Vの定電圧で17時間充電した後500μAの定電流で放電した際の電池電圧が3.5Vにおける分極値を(表1)にまとめて示す。内部抵抗は、10mV、10KHzの交流信号を用いて得た回路電圧における交流インピーダンス値である。分極値は、放電電圧が3.5Vになった際、一時放電を中止し回路状態とし、その後電池電圧が一定になるまで放置し、放電中止0.1sec後の電圧と放置1時間後の電圧との差として得た。評価はすべて20℃で行った。

#### 【表1】

試験電池	開路電圧 (V)	内部抵抗 (ohm)	分極値 (mV)
A	3.20	110	30
B	3.05	100	420
C	3.48	110	55
D	3.20	200	75

表に示したように、実施例の電池Aでは分極値が比較例の電池B、Dに較べ極めて小さい。また、図2から明らかのように、実施例の電池Aではポリピロールを電極組成物中に添加することにより、ジスルフィド化合物であるDMTDの還元すなわち電池の充電に対応する電流ピークが2.6～3.6Vの間で得られる。ポリピロールを用いていてもポリアクリロニトリルの固形電解質を用いた比較例3の電池Dでは、DMTDの還元ピークが低電圧側にあり、実施例1の電池Aに較べて分極が大きい。ポリピロール粉末を添加しない比較例1の電池Bでは、3.6V付近のDMTDの酸化の電流ピークに対応する還元電流、すなわち電池の放電電流は検討した電圧範囲では観測されない。また、DMTDを含有しない比較例2の電池Cでは、ポリピロールの酸化還元に対応する電流のみが観測された。以上のことから、DMTDの還元反応（放電反応）がポリピロールの触媒作用を受けて、さらにポリアクリロニトリルとアクリル酸メチルの共重合体を含む固形電解質の共存下において、室温でも2.6～3.6Vの高電圧域において進行することができる。なお、実施例として電池のみを示したが、電池の他に、本発明の固形電極組成物を対極に用いることで

発色・退色速度の速いエレクトロクロミック素子、応答速度の早いグルコースセンサー等の生物化学センサーを得ることができるし、また、書き込み・読み出し速度の速い電気化学アナログメモリーを構成することもできる。

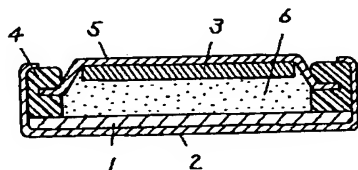
【発明の効果】以上のように、本発明すなわち、ジスルフィド系化合物とポリピロールとを複合化した電極では、従来のジスルフィド系化合物のみでは困難であった大電流での電解が可能となる。さらに、ポリアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルの共重合体を含む固形電解質を用いることで分極を小さくすることができる。この固形電極組成物を正極に用い、金属リチウムを負極に用いることで大電流充放電が期待できる固体状の高エネルギー密度リチウム二次電池を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

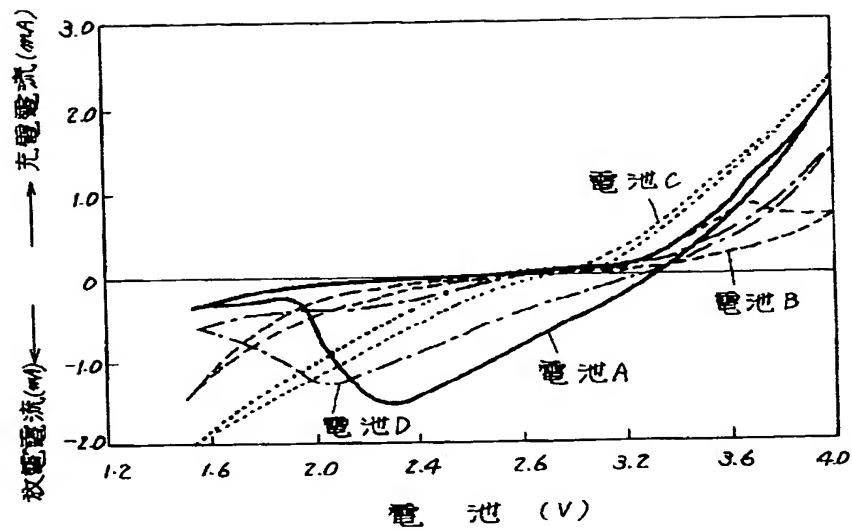
【図1】電極組成物の特性を評価するために用いた電池の断面構造図

【図2】金属リチウムを負極、電極組成物を正極とする電池の電流-電圧特性図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 上町 裕史  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 竹山 健一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内